

解 説

溶液中での分子識別の微少熱量計による研究

木村 隆良

(受取日：2009年2月14日，受理日：2009年3月11日)

Calorimetric Investigations of Molecular Recognition in Solution

Takayoshi Kimura

(Received February 14, 2009; Accepted March 11, 2009)

In order to clarify the molecular recognition appeared as total of the interaction between molecules in solution, it is very important to understand the interaction between molecules based on the slightly different in the molecular structure. Excess enthalpies of systems of enantiomers, *o*-, *m*-, *p*-isomers, isotopes have been measured by precise microcalorimetry. The results were contributed to verify the solution theory and summarize between the structures of the molecules constituted solution and the properties of solution. The major interactions of these systems were classified from cohesive energy density or dipole-dipole interaction parameters. Moreover, the effect of non-polar interactions and polar interactions were clarified from the enthalpies of mixing with amphipathic FAMSO and DMSO and compounds which designed systematically polar functional groups and non-polar ones such as aliphatic compounds, and the results about the molecular structure of the aliphatic compound in solution were introduced.

Keywords: Excess enthalpies; enantiomer; structure isomer; isotope; FAMSO; DMSO; polar and non-polar interactions

1. はじめに

分子が互いにその違いをどのように認識しているのかという課題は生体内の酵素-基質反応に代表される高い選択性と高収率の反応を理解する上でも，分子やイオン，原子などの集合体である物質の秩序がどのように構成されるのかを明らかにする上でも興味がある。また化学反応の複雑な連鎖である生体内反応や実験室および産業界で行われるほとんどの反応が溶液中で行われており，溶媒に溶けている反応物質が互いに衝突し，化学反応を引き起こした結果として生成物質が溶液中に生じる。液体状態で液体を構成する分子が互いにどのように識別しているのかを明らかにすることはこれらの反応を理解する上でも重要である。溶液を構成する分子の形や大きさ，官能基の種類が溶液の性質に及ぼす影響を系統的に明らかにするためには，二成分溶液の相互作用についてまとめる必要がある。多くの先人が溶液を理論的に理解するための重要な問題を著書¹⁻⁵⁾にし

ている。しかし非常に単純でごく僅かの分子構造などの変化を系統的にまとめ，理論の検証に耐え得る基本的なモデル系での系統的な実験は少ない。溶液中での種々の現象を理解する上で，生理機能の解明や創薬，ドラッグデリバリーなど現在最も注目されている分子の特異的な立体構造に基づく非対称性が分子間相互作用に果たす役割を明らかにすることはきわめて重要である。複雑な生体反応などにおける分子識別の機構を解明するためには，これは欠くことのできない知見である。このような観点から，生命現象に必須である多くの重要な分子のエナンチオマーといわれる構造の違いが，溶液の熱力学的性質に及ぼす効果について，また*o*-, *m*-, *p*-の構造異性体の相互作用，さらに溶液を構成する分子の構造まで全く同じである同位体同士の相互作用の違いについても系統的な研究がなされていない。これらは基本的問題であるがその変化があまりにも僅かであることから詳細な系統的研究がない。これらについて開発してきた微少熱量計を用いてその相互作用の様子が明らかに

なってきた。さらに広範な物質を溶解すると考えられるスルホキシド化合物の溶液内での相互作用による分子識別について得られた知見を紹介する。

2. 装置の開発

分子構造を基にした系統的研究に必要な、ごく僅かの構造が系統的に異なる高純度試料の入手は極めて困難で、さらにその相互作用の違いは極小であり、僅かな高純度試料で高精度の測定可能な技術が必要となる。主に伝導式微少熱量計を用いLarkin-McGlashan型⁶⁾、滴定型熱量計を改良し、約0.8 cm³の動的反応状態で全濃度範囲を精度よく測定できる熱量計を試作し、その精度と確度を検証した。^{7,8)} また熱力学量はエレクトロニクスの進歩によりとくにエンタルピー測定が進歩が突出しているがギブスエネルギー、エントロピー、熱容量、過剰体積、圧縮率、膨張係数などの測定手法の開発、高精度輸送現象測定法なども開発した。

2.1 信頼性テスト

全ての物理反応、化学反応、生物学的反応は熱の発生を伴うため熱量計はその解明に非常に有用である。しかし系統的な誤差を生じることもある。通常熱量計は電気エネルギーで校正されるため高い精度で発生するエネルギー変化を測定することができる。しかし大きな問題点となるのは検定用ヒータから、測定対象系の反応と全く同一のサーモグラムを示す熱量を熱量計に与えることが難しいことである。とくに正確な熱量が必要な場合は良く調べられた反応系を使うことによって測定の正確さを確認することが非常に重要である。溶液熱量測定の標準系としてはIUPACからヘキサン + シクロヘキサンが推奨されている。⁹⁾ また滴定型熱量測定標準系として、Wadsö, Goldbergら^{10,11)}は18-クラウン-6 + BaCl₂の結合熱測定や2-プロパノールの水への溶解熱および希釈熱の測定などを提案している。しかしヘキサン + シクロヘキサンは最大100 J mol⁻¹の大きなエンタルピー変化があり、本研究のように最大10 J mol⁻¹のような微少な熱量測定標準系としては適しない。18-クラウン-6 + BaCl₂の結合熱や2-プロパノール + 水系もエンタルピー変化は小さくない。そこで10 J mol⁻¹程度の発熱および吸熱を示す系として1,4-ジメチルベンゼン + 1,3-ジメチルベンゼンおよび1,4-ジメチルベンゼン + 1,2-ジメチルベンゼン系について滴定型熱量および測定原理が異なり、気相部分がなく蒸発熱補正の必要がないバッチ型やフロー型熱量計、連続希釈型熱量計などで測定した結果と比べて吸熱・発熱系ともに非常によい一致が得られ、試作した熱量計は僅かな量で高精度に測定できることが明らかになった。^{7,8)} (Fig.1,2)

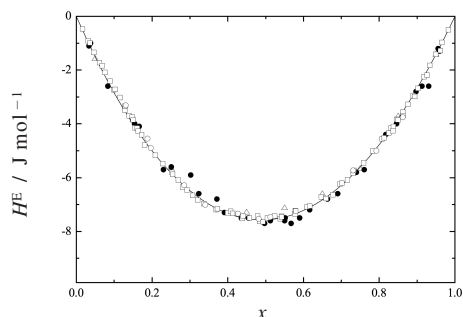


Fig.1 Enthalpies of mixing of (1-x)1,4-dimethylbenzene + x 1,3-dimethylbenzene at 298.15 K. ○, titration calorimeter[6]; □, batch calorimeter[6]; △, flow calorimeter; ●, isothermal displacement calorimeter.

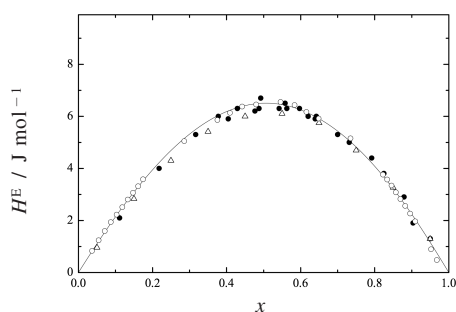


Fig.2 Enthalpies of mixing of (1-x)1,4-dimethylbenzene + x 1,2-dimethylbenzene at 298.15 K. ○, this calorimeter; △, flow calorimeter; ●, isothermal displacement calorimeter.

3. エナンチオマー系の相互作用

分子を構成する官能基の種類と数がまったく同じで、分子の立体的構造のみが異なる立体異性体について、その相互作用がどの様に説明できるのかという基本的な重要な課題について未だ明らかになっていない部分が多い。立体異性体には構造異性体と光学異性体があり、構造異性体は官能基の結合位置が異なり、双極子モーメントのような分子自身の性質や分子集団の性質である融点、沸点、粘度など分子間の相互作用に基づく物理的性質が大きく異なることが多く、それらの相互の分子識別は化学反応、会合および錯形成等などのいわゆる物理的および化学的反応に大きな効果を及ぼすことが知られている。しかしながら分子の立体構造が互いに重なることのできない光学異性体は旋光度のみが異なり、他の物理的、化学的性質は殆ど同じであるとされている。

光学異性体の反応に及ぼす効果は1858年Pasteurによつ

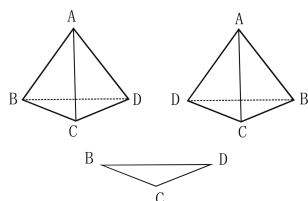


Fig.3 Two mirror image molecules cannot be superposed onto each other.

て酒石酸アンモニウムのdextroおよびlevo異性体のペニシリウム グラウコムによる分解速度の違いが報告されたのが最初で、1948年になって3点相互作用モデルによる説明¹²⁾がなされ (Fig.3), 今日広く使われている「鍵と鍵穴モデル」を用いた概念的な理解が基本をなしている。とくにサリドマイドなど医薬製剤において光学異性体が大きな薬害を生じて以来、分離や合成などの方面は飛躍的な研究成果と実用的成果が報告されるようになっていく。

しかしながらこの相互作用エネルギーについて定量的に評価することはヘテロキラル分子間とホモキラル分子間の相互作用の差が非常に小さいため、ほとんど行われていない。この相互作用の違いについては天谷¹³⁾による取り扱いが報告され、1968年酒石酸、スレオニン、グルタミン酸およびアラニン水溶液系について、高木ら^{14,15)}によって初めてそのエンタルピー的差異が報告された。その後数組の研究グループ^{16,17)}がキラル系の測定を報告している。しかし試料の純度、量などの問題のため、系統的研究には至っていない。

微量量の液体試料を用いてヘテロキラル分子の組成を変えて系統的な測定を行い、ホモキラル分子間とヘテロキラル分子間の相互作用の違いを明らかにする事を目的として、37系についてR体およびS体の混合エンタルピーを全濃度範囲で決定し、さらに水溶液や非水溶液中でのキラル分子間の相互作用の違いについて調べた。¹⁸⁻²⁷⁾

3.1 キラル液体の相互作用

ヘテロエナンチオマーの液体同士の、混合エンタルピーの測定結果の1例^{11,12,16)}をFig.4に示した。混合により10 J mol⁻¹程度の非常に僅かなエンタルピー変化であった。数種の例外的系を除いてほとんどの系が全濃度範囲で混合による極僅かの不安定化を示し、エントロピー要因による混合であることが明らかになった。得られた混合エンタルピーと構成成分の純粋状態での相互作用の大きさである凝集エネルギー密度との関係はFig.5に示したように数種の分類できる相関が認められた。特に4つの区別できる官能基の複雑な相互作用も分子の構成要素が単純であるsec-アルコールやsec-アミンのような系ではその相互作用が分子全

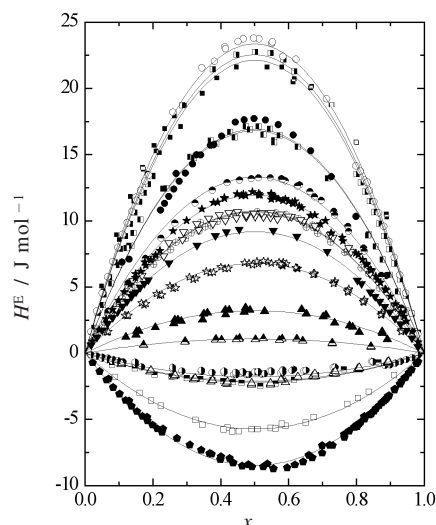


Fig.4 Excess enthalpies of $(1-x)(R)$ -enantiomer + $x(S)$ -enantiomer at 298.15 K. ■, 3-Chloro-propane-1,2-diol; □, Propane-1,2-diol; ▣, 2-Methyl-1,4-butanediol; ▤, Octan-2-ol; ▥, Nonan-2-ol; ●, Heptan-2-ol; ○, 2-Hydroxy-succinic acid dimethyl ester; ⊕, 2-Amino-butan-1-ol; ⊙, 2-Hydroxy-propionic acid methyl ester; ⊕, 4-Chloro-3-hydroxy-butyric acid ethyl ester; ▲, 3,7-Dimethyl-oct-6-enal; △, 5-Isopropenyl-2-methyl-cyclohex-2-enone; ▴, 4-Isopropenyl-1-methyl-cyclohexene; ▼, 1-Phenyl-ethylamine; ▽, 1-Phenyl-ethanol; ★, 2-Chloromethyl-oxirane; ☆, (2,2-Dimethyl-[1,3]dioxolan-4-yl)-methanol; ◆, 4-Methyl-[1,3]dioxolan-2-one.

体の表面積の大部分を占める無極性部分に大きく依存すると考えられ、相互作用をLennard-Jonesの引力項に対応する $1/r^6$ ($\propto 1/V^2$)で表すとFig.6のように良い相関が得られた。²⁷⁾ 脂肪族アルコールおよびアミンでは

$$H^E(\text{alc.}) = 28.9 - 2.30 \times 10^5 V^{-2} \quad (1)$$

$$H^E(\text{amine}) = 5.75 - 8.39 \times 10^4 V^{-2} \quad (2)$$

となり、脂肪族アルコールの傾きが2.7倍の差があり、無極性部分の相互作用に対する水酸基の寄与が大きいことが明らかになった。

ヘテロキラルなエナンチオマー分子間の相互作用についての3点のキラルな分子表面間の接触対の相互作用を用いた所謂3点モデルによるエナンチオマー分子間の識別理論はEasson等,¹²⁾ 天谷¹³⁾によって報告されている。酵素などによる識別は酵素やレセプターがそれぞれのエナンチオマーを認識するためには少なくとも3つの等価でないキラル結合サイトとの結合により行われると提案された。レセプ

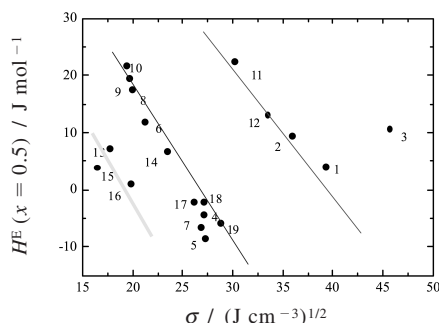


Fig.5 Correlation between excess enthalpy of mixing at equimolar concentration and cohesive energy density. 1, benzyl-(1-phenyl-ethyl)-amine; 2, 1-phenyl-ethylamine; 3, 1-phenyl-ethanol; 4, butyric acid oxiranylmethyl ester; 5, 4-methyl-[1,3]-dioxolan-2-one; 6, 2-chloromethyloxirane; 7, 3-hydroxyisobutyric acid methyl ester; 8, heptan-2-ol; 9, octan-2-ol; 10, nonan-2-ol; 11, 3-chloropropane-1,2-diol; 12, 2-hydroxy-propionic acid methyl ester; 13, 2,6,6-trimethyl-bicycle-[3.1.1]-hept-2-ene; 14, (2,2-dimethyl-[1.3] dioxolan-4-yl)-methanol; 15, 8-bromo-2,6-dimethyl-oct-2-ene; 16, 4-isopropenyl-1-methyl-cyclo-hexene; 17, 5-isopropenyl-2-methyl-cyclohex-2-enone; 18, 2-methyl-1,4-butanediol; 19, propane-1,2-diol.

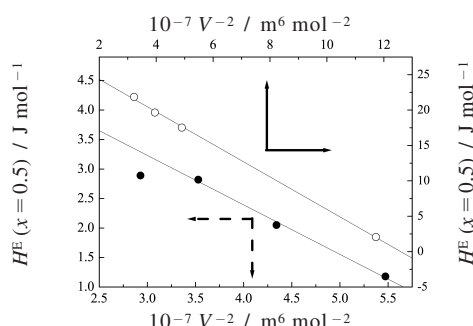


Fig.6 Correlation between the enthalpy of mixing at equimolar mixture of enantiomers and attraction force. ○, alcohol systems; ●, amine systems. Solid and dotted arrows show coordinate axes of alcohols and amines, respectively.

ターの分子識別はこのキラルな結合サイト同士の強い相互作用により説明されている。

液体状態のエナンチオマーが溶液内で互いにヘテロであるかホモであるかの認識もこの3点モデルを適用することが出来、いわゆる3つの等価でないコンタクトサイトによる相互作用対から説明できる。ヘテロなエナンチオマー間の分子全体の性質はほぼ変わらないが局部的にみると分子

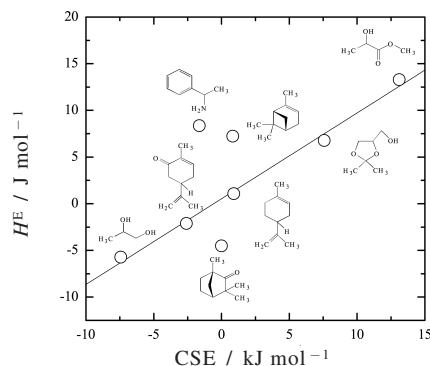


Fig.7 Correlation between the enthalpies of mixing at equimolar composition at 298.15 K and intermolecular interaction energies of bond dipoles of chiral molecules. CSE: the contributions of the stabilization energies to the molecular steric energies due to bond moments.

内の結合モーメントの方向が鏡像関係にあり、溶液内で相互作用をする分子表面の接触対に対する結合モーメントのベクトルが異なる方向を向いていることになる。そのためヘテロキラル分子間とホモキラル分子間で結合モーメントのベクトルを相殺するには分子接触の方向が逆向きになる必要がある。ヘテロキラルなエナンチオマー分子間はホモキラルな分子間と異なり、二分子間接触は構造的に安定な分子接触が可能であり、混合により安定になると考えられることが多いのであるが、実際測定した系では殆どの系が混合により僅かに不安定化することが明らかになった。

そこでエナンチオマー間の結合モーメントによる立体的な双極子-双極子相互作用の大きさについて評価するためエナンチオマーを構造の最適化²⁸⁾を行い、結合モーメントによる双極子相互作用パラメーターを評価し、等モル混合のエンタルピーの値との相関を調べた結果を**Fig.7**に示した。混合エンタルピーの大きさは分子内の結合モーメントによる双極子-双極子相互作用パラメーター (CSF) と非常に相関を示した。**Fig.7**の直線は

$$H^E / \text{J mol}^{-1} = 0.529 + 0.919 \text{CSF}, \quad s_f = 0.71 \text{J mol}^{-1} \quad (3)$$

であり、その相関係数は0.997であった。2つのキラル中心をもつ分子は**Fig.7**の直線から大きく外れており、光学対称軸の数によって分子間のジアステレオマー構造の生成によって相互作用が異なることが示された。

また液体状態での分子配向の違いによるエナンチオマー同士の混合による体積変化の効果が考えられ、これによる混合エンタルピーへの効果もある。Atik等¹⁷⁾やLepori等^{29,30)}木村等²⁴⁾の報告した密度測定の結果は測定した殆どの系で

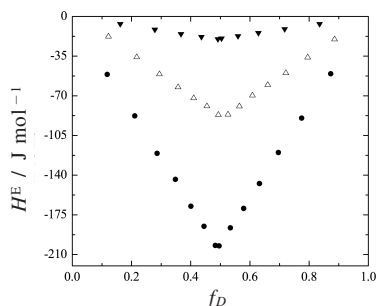


Fig.8 Comparison of the enthalpies of mixing of $(1-f_D)$ tartaric acid + f_D tartaric acid ethanol solution at different concentration ethanol solutions. ●, 0.5 %; △, 1 %; ▼, 5 %.

は混合により体積収縮を示し、その過剰体積の大きさはモル体積の0.001 %程度であり、その混合エンタルピーへの効果はあまり大きいものではないと考えられる。UNIFACやASOGなどのグループ論ではエナンチオマー同士の取り扱いは未だ見られないが、Gaussian法による量子化学的な計算結果はヘテロキラル分子間の相互作用の発熱・吸熱の符号は予想できる場合もある。³¹⁾

3.2 溶液中でのキラル溶質の相互作用

一方溶液中でのヘテロキラル分子間の相互作用について調べるため、キラルなジカルボン酸 (2,3-ジヒドロキシブタンデオイクアジッド, 2-ヒドロキシブタンデオイクアジッド, 2-メチルブタンデオイクアジッド, 2-メチルペンタンデオイクアジッド, 2-ヒドロキシ-2-メチルブタンデオイクアジッド) の水溶液ならびにエタノール溶液^{24,27)}について、さらにイオン化しない溶質として5つのカンファーとその誘導体 (カンファー, 10-カンファースルホアミド, 10-カンファースルホニクアジッド, カンファーキノン, 10-カンファースルホニクロライド),³²⁾ さらに溶解度などの問題がなく比較的分子分極の小さなエナンチオマー溶質と溶媒が全濃度範囲で測定可能な系としてリモネン³³⁾やフェンコンなどの環状キラル分子とエタノール, シクロヘキサン, ヘキサン, ベンゼンなどの混合エンタルピーを測定した。

ヘテロエナンチオマーの溶液は、混合により非常に僅かなエンタルピー変化であり、混合エンタルピーは大きな濃度依存性があることが明らかになった。2,3-ジヒドロキシブタンデオイクアジッドとリモネンのエタノール系についてそれぞれFig.8およびFig.9に示した。ヘテロエナンチオマーの等モル混合のエンタルピーの濃度変化はFig.10に示したように濃度の増加と共に安定性が急激に減少している領域と緩やかに変化する領域が示された。これはエナンチオマー周りにキラル配向したいわゆる強く溶媒和した領域と

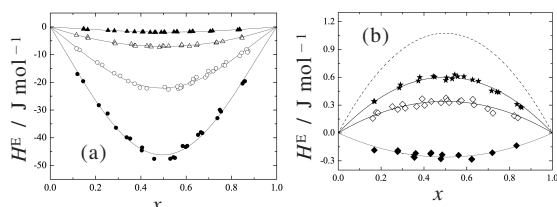


Fig.9 Excess enthalpies of mixing of $(1-f)$ *R*-limonene and f *S*-limonene at 298.15 K. Limonene concentration in ethanol solution. (a) ●, 0.5 mol%; ○, 1.0 mol%; ▲, 3.0 mol%; △, 10 mol%. (b) ◆, 30 mol%; ◇, 50 mol%; ★, 70 mol%; broken line, 100 mol%[7].

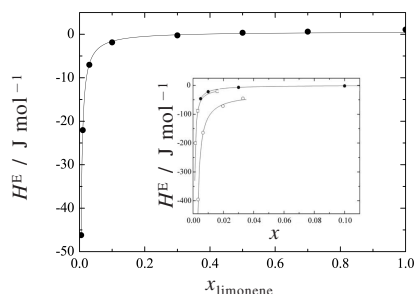


Fig.10 Excess enthalpies of mixing of hetero chiral compounds in ethanol solution at equimolar concentration ($f_S = 0.5$). ●, limonene; ○, camphor; □, 2,3-dihydroxy-1-butanedioic acid.

弱く溶媒和した領域があり、それぞれの領域でのエナンチオマーと溶媒との相互作用エネルギーが異なるため異なるエンタルピー挙動を示したものと考えられる。溶液のX線回折³⁴⁾でも溶液中でエナンチオマー同士の直接接触が高濃度になるまで認められていないことが調べられており、さらに3つの濃度領域でのキラル溶液のMDによる計算機実験の結果³⁵⁾からも、キラル分子に強く配向した領域と弱く溶媒和した領域およびその外側の領域と分けられ、これらのキラル分子の種々の溶媒中での溶媒和構造についてサポートできる結果が得られた。

4. 構造異性体系の相互作用

o-, *m*-, *p*-異性体系は構成要素が同じで立体配置のみが異なり官能基が系の電子状態に及ぼす効果とその立体構造が系の性質に及ぼす効果を理解するため、重要な系である。約40の系について系統的に測定した*o*-, *m*-, *p*-異性体系の混合エンタルピーは殆んどが100 J mol⁻¹程度以下で混合によりエンタルピー的に僅かな不安定化を示した。^{8,36,37)} (1例をFig.11に示した) ベンゼン環への2つの置換基がと

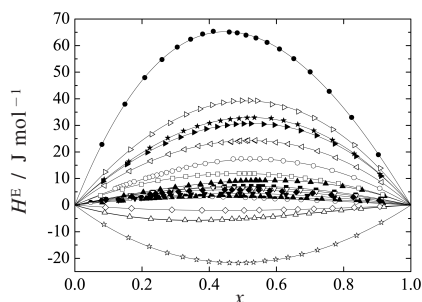


Fig.11 Enthalpies of mixing of $(1-x)o$ -isomer + xm -isomer at 298.15 K. \square , dimethylbenzene; \blacksquare , diethylbenzene; \bullet , dimethoxybenzene; \circ , difluorobenzene; \blacktriangle , dichlorobenzene; \triangle , dibromobenzene; \blacktriangledown , fluoromethylbenzene; \triangledown , chloromethylbenzene; \blacklozenge , bromomethylbenzene; \lozenge , iodomethylbenzene; \blacktriangleleft , methoxymethylbenzene; \blacktriangleright , chloro-fluorobenzene; \blacktriangleleft , bromofluorobenzene; \triangleright , iodofluorobenzene; \star , fluoronitrobenzene; \bullet , fluoronitrobenzene; \star , aminofluorobenzene.

もに電子受容基である場合は混合による不安定化が大きいが電子供与基である場合は不安定化が大きくない。電子受容基と電子供与基からなる場合は混合により安定化を示した。異性体の *ab initio* 計算結果による異性体の最安定構造における種々の性質を計算した結果から二体間の無極性相互作用 (London dispersion energy), 双極子-双極子相互作用 (Keesom energy), 双極子-誘起双極子, 双極子-四極子, および四極子-四極子間相互作用などをそれぞれ (3) ~ (5) 式で算出した。^{5,38)}

$$U_{12} = - \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{3(4\pi\epsilon_0)^2 kT r^6} \quad (3)$$

$$U_{12} = - \frac{\alpha_2 \mu_1^2 + \alpha_1 \mu_2^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \quad (4)$$

$$U_{12} = - \frac{4h\nu\alpha^2}{3(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \quad (5)$$

異性体間の無限希釈における過剰部分モルエンタルピーを Redlich-Kister 型の (6) 式に整理したパラメーターより決定し, それぞれの相互作用について検討した。

$$H^E = x_1 x_2 \sum_{i=1}^k A_i (x_1 - x_2)^{i-1} \quad (6)$$

同じ官能基をもつ *p*-異性体を含まない系では双極子-双極子相互作用の大きさが混合エンタルピーに及ぼす効果が大きく, **Fig.12** に示した一例のようによい相関を示す群と他の効果と協奏して単純ではないアミノフルオロベンゼン, フルオロニトロベンゼンなどの系が区別できることが示された。

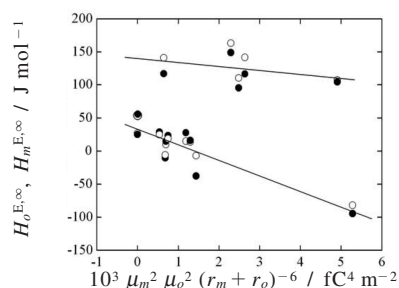


Fig.12 Correlation between $H_i^{E,\infty}$ and dipole-dipole interaction energy. \bullet , $H_1^{E,\infty}$; \circ , $H_2^{E,\infty}$.

5. 同位体系の相互作用

化学反応は原子核の状態を考慮することが少ない。そのため反応機構の解析などに同位体が使われている。しかし軽水素と重水素とでは水素結合の強さが異なることは良く議論されるところで, DMSO とクロロホルムの間の重水素 (CDCl_3) と軽水素 (CHCl_3) の水素結合の差によるエンタルピーの差は無限希釈濃度で 1 kJ mol^{-1} 以上重水素系の水素結合が小さいことが報告されている。²⁹⁾ しかし重水素と軽水素の相互作用の違いという観点での報告が殆どない。そこで水素結合性の原子を重水素置換した系および水素結合性水素原子を含まない同位体系のエンタルピー³⁹⁻⁴³⁾ を測定した。

まず水素結合性を含まない系として C_6H_6 , C_6H_{12} , CH_2Cl_2 , CH_3CN , $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, $\text{C}_6\text{H}_6\text{NO}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{NCO}$, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_3$ 系で重水素置換した系での同位体のエンタルピーを測定すると最大でも 5 J mol^{-1} の混合エンタルピーを示した。この混合によるエンタルピー的不安定化は重水素置換数に依存していることが示され, 非経験量子化学計算からもとめた2体間相互作用と大きさの傾向は一致するようである。またそこで水素結合性の水素と非水素結合性の水素の両方を含む CH_3OH および $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 系について, $\text{CH}_3\text{OD} + \text{CH}_3\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{OD} + \text{CD}_3\text{OD}$, $\text{CD}_3\text{OD} + \text{CH}_3\text{OH}$, $\text{C}_2\text{D}_5\text{OD} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_2\text{D}_5\text{OD} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ を測定した結果, 全て混合により極僅かな吸熱で, 最大 10 J mol^{-1} の不安定化を示した。⁴⁰⁾ (**Fig.13**) この測定したメタノール系およびエタノール系において, OH と OD のエンタルピー差は $(1.82 \pm 0.04) \text{ J mol}^{-1}$ であった。さらに $\text{CH}_3\text{-CD}_3$ と $\text{C}_2\text{H}_5\text{-C}_2\text{D}_5$ のエンタルピー差は $(0.73 \pm 0.05) \text{ J mol}^{-1}$ であった。しかし水素結合性の水素を含み水系 ($\text{H}_2\text{O} + \text{D}_2\text{O} = 2\text{HDO}$) のように同位体置換反応を示さない $\text{CHCl}_3 + \text{CDCl}_3$ 系⁴¹⁾ について測定した結果, 混合により最大 8.6 J mol^{-1} の不安定化を示した。

また軽水素と重水素系の混合エンタルピーは全てが吸熱

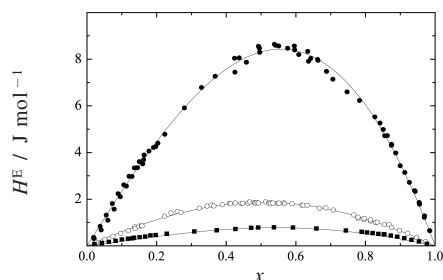


Fig.13 Excess enthalpies of isotopes mixtures of methanols at 298.15 K. ○, $(1-x)\text{CH}_3\text{OD} + x\text{CH}_3\text{OH}$; ■, $(1-x)\text{CH}_3\text{OD} + x\text{CD}_3\text{OD}$; ●, $(1-x)\text{CD}_3\text{OD} + x\text{CH}_3\text{OH}$.

系ではなく $\text{CD}_2\text{Cl}_2 + \text{CH}_2\text{Cl}_2$ 系, $\text{CD}_3\text{COCD}_3 + \text{CH}_3\text{COCH}_3$ 系は混合により極僅かではあるが安定化を示した。³⁸⁾

6. 両親媒性溶液の相互作用

溶液を構成する成分分子の分子構成が溶液の熱力学的性質にどのような影響を与えるかについての知見を明確にするために、小倉等^{42,43)}によって開発されたメチルメルチオメチルスルホキシド (慣用名 form-aldehydedimethylmercaptal-S-oxide, FAMSO) は分子内に疎水性のメチル基と親水性のスルホキシド基やチオエーテル基を持つ非プロトン性両親媒溶媒で、その構造から広範な物質を溶解することが期待されており、溶液化学において重要なモデル物質と成り得る。FAMSO を溶媒として溶液を構成する溶質分子の形や大きさの効果を系統的に調べることのできる脂肪族化合物 (脂肪族ニトリル, 脂肪族アミン, 脂肪族アルコール, 脂肪族エーテル, 脂肪族ケトン), 環状エーテル, 芳香族化合物, シクロヘキサン, ハロゲン化メタン, スルホキシドなど 107 種の溶媒と FAMSO との二成分系についての混合エンタルピーや過剰体積, 過剰 Gibbs エネルギーなどの熱力学量を全濃度範囲において精密測定し, 二成分溶液を構成する溶質分子のアルキル基の大きさとアルキル基に結合する官能基に対する効果の違いについて熱力学的性質と分子構造との相関を明らかにした。^{41,44-61)} 更に FAMSO のメチルチオメチル基をメチル基に置換した分子構造に相当するジメチルスルホキシド (DMSO) と前述の溶質との混合エンタルピーを測定し, 溶媒分子の構造と溶液の熱力学的性質について比較した。30 種の脂肪族化合物 [脂肪族アルコール $\{\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{OH}, n=1-11\}$, 脂肪族ニトリル $\{\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{CN}, n=1-12\}$, 脂肪族アミン $\{\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2, n=3-10\}$] について, 混合エンタルピーを決定した。脂肪族化合物 (ニトリル, アミンおよびアルコール) と FAMSO あるいは DMSO 系の二体間相互作用を明らかにするため, (6) 式に整理したパラメーターより, 脂肪族化合物とスルホキシドの無限希釈における部分

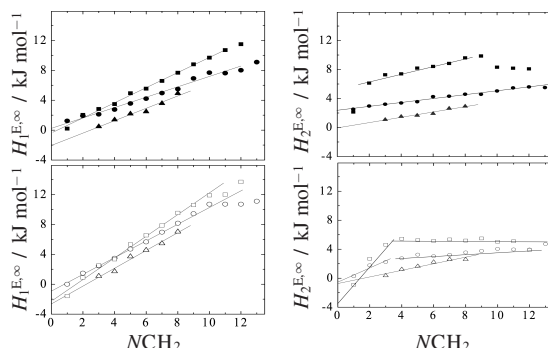


Fig.14 Correlation between partial molar excess enthalpies of aliphatic nitrile (●, ○), alcohol (■, □) amine (▲, △), FAMSO or DMSO and number of methylene group of aliphatic compounds.

モル過剰エンタルピーを決定し, アルキル基の大きさの効果とアルキル基に結合する官能基の違いの効果について Fig.14 に示した。脂肪族化合物 (ニトリル, アミンおよびアルコール) と FAMSO あるいは DMSO 系の無限希釈の部分モル過剰エンタルピーに関してアルキル基中の疎水部分の大きさの効果をしらべると FAMSO あるいは DMSO 中に脂肪族化合物を無限希釈状態で溶解した部分モル過剰エンタルピー H_1^E, ∞ は, アルキル基の大きさが増加するとともにエンタルピー的に不安定化が増加することが明らかとなった。しかしながら脂肪族ニトリルのウンデカニトリルより大きなアルキル基をもつドデカニトリル, テトラデカニトリルではアルキル基の大きさが増えてもエンタルピー的不安定化が増加しないことが明らかとなった。脂肪族化合物中に FAMSO あるいは DMSO を無限希釈状態で溶解した部分モル過剰エンタルピー H_2^E, ∞ は, 脂肪族化合物の疎水性部分の大きさが増加してもそれほど大きな変化は見られなかった。しかしアルコール系に関しては FAMSO と DMSO 両方ともプロパノールを境にして, 又ニトリル + DMSO 系でのブチルニトリルを境にしてアルキル基の増加に伴うエンタルピー的不安定化の挙動が大きく異なることが明らかとなった。脂肪族化合物の部分モルエンタルピー H_1^E, ∞ では FAMSO あるいは DMSO 中でアルキル基の大きさが大きくなるほど分子表面のコンタクトサイトの数が増加し, 分子全体に占める無極性コンタクトサイト比が大きくなることにより, 極性を有する両親媒性の FAMSO および DMSO の極性-極性の相互作用による安定化を減少させることによるエンタルピー的不安定化を示すと考えられる。一方 H_2^E, ∞ はメチレン基の数が 3 あるいは 4 あたりから脂肪族化合物の大きさが増加しても FAMSO, DMSO との分子接触面の変化が少ないためエンタルピー的不安定化の増加が少ないと考えられる。脂肪族化合物と FAMSO あるいは DMSO の分子表面積の比を算出した結果,

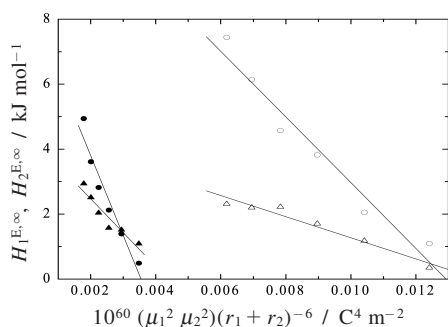


Fig.15 Correlation between partial molar excess enthalpies at infinite dilution and dipole-dipole interaction energies $\{\mu_1\mu_2/(r_1+r_2)^6\}$ of aliphatic nitriles + FAMS0 or + DMSO. ●, $H_1^{E,\infty}$ (FAMS0); ▲, $H_2^{E,\infty}$ (FAMS0); ○, $H_1^{E,\infty}$ (DMSO); △, $H_2^{E,\infty}$ (DMSO).

DMSO系ではメチレン基3個以上から分子表面比の逆転がおりFAMS0, DMSOより大きな脂肪族化合物分子中ではFAMS0, DMSOと脂肪族化合物の相互作用があまり変化しないためと考えられる。またFAMS0系はDMSO系よりもチオエーテルの立体効果やスルホキソ基の電子密度の低下などによりエンタルピー的不安定化がDMSO系よりも大きいと考えられる。脂肪族化合物とFAMS0およびDMSOとの分子間相互作用は双極子-双極子相互作用, 双極子-誘起双極子相互作用, 分散力などがある。双極子-双極子相互作用の効果が無限希釈での部分モル過剰エンタルピーにどのような影響を与えるかを知るため, 式(3)に示したKeesom相互作用についてしらべた。双極子-双極子相互作用エネルギーはそれぞれの純粋成分の双極子モーメント μ の2乗に比例し, 分子間距離の6乗に反比例する。そこで, 双極子モーメントによる相互作用を計算するにあたり実測値がすべて報告されていないので先ず非経験量子化学法のGaussian 03を用いてMP2/6-311Gで構造最適化し, ChemPlus1.6, (Hypercube Co.)でそれぞれの物性値を決定した。分子間距離は零近似として分子を球であると仮定してFAMS0あるいはDMSOと脂肪族化合物の重心距離として計算した。脂肪族化合物 + FAMS0系あるいは + DMSO系の無限希釈における部分モル過剰エンタルピーと双極子-双極子相互作用項 $\mu_1^2\mu_2^2/(r_1+r_2)^6$ とはFig.15に示したように負の相関が得られ, 双極子-双極子相互作用の安定化のエネルギーが増加すると脂肪族化合物 + FAMS0系あるいは + DMSO系のエンタルピー的不安定化が減少し, この寄与が大きいことを示している。又, DMSO ($\mu = 13.4 \times 10^{-30}$ Cm)は純粋液体中でFAMS0 ($\mu = 10.7 \times 10^{-30}$ Cm)より大きな双極子モーメントを持つため双極子-双極子相互作用の安定化の効果がFAMS0の混合よりも大きいと考えられる。

脂肪族化合物 + FAMS0系および + DMSO系の分子間相互作用の主な効果は, FAMS0あるいはDMSOにそれより小さい極性成分である脂肪族化合物を混合することによって純粋状態での双極子-双極子相互作用の安定化を妨げることが主な要因であることが明らかとなった。

さらに, メチレン基が4個であるブチルを境にして双極子-双極子相互作用の無限希釈における部分モル過剰エンタルピーに及ぼす挙動が異なるのはブタン以下での脂肪族炭化水素はTrans-Trans構造が最安定構造であり, 硬い構造を有すると考えられる。しかしブタン以上になるとアルキル基の分子内回転の自由度が増加するとの報告があり, 液体状態で安定構造であった脂肪族化合物が, 両親媒性分子に囲まれた溶液中でTrans-Gauche構造あるいはGauche-Gauche構造をとることにより, 溶液全体として安定化する構造を取り得るためではないかと考えられる。

また無極性のベンゼンにハロゲン, メチレン, ニトリルを置換させた分子構造を有する芳香族化合物は, 誘起双極子相互作用の効果が影響すると考えられる。そこで誘起双極子相互作用が芳香族化合物の無限希釈における部分モル過剰エンタルピーにどのように影響するかを調べた。双極子-誘起双極子相互作用は(4)式で表される。芳香族化合物 + FAMS0系あるいは + DMSO系の無限希釈における部分モル過剰エンタルピーと双極子-誘起双極子相互作用の項 $(\alpha_2\mu_1^2 + \alpha_1\mu_2^2)/(r_1+r_2)^6$ とは負の相関が得られ, 双極子-誘起双極子相互作用による安定化のエネルギーが増加すると芳香族化合物 + FAMS0系および + DMSO系のエンタルピー的不安定化が減少することが明らかとなった。(Fig.16)代表的なグループ論の1つであるERAS (EXTENDED REAL ASSOCIATED SOLUTION MODEL)を用いて溶液のミクロな構造のモデリングを行った。脂肪族 $\{C_nH_{2n+1}OH, n=1-9\}$ および $\{C_nH_{2n+1}NH_2, n=3-8\}$ + FAMS0, +DMSO系の混合エンタルピーの実測値とERASの取り扱いから計算した混合エンタルピーを比較した。それぞれの化合物の分子表面積は剛体球モデルと仮定した計算値であり, 分子接触面などの計算が十分でないため, エンタルピーの極値を示すモル分率は完全に一致しないが, 全体の混合エンタルピーの絶対値は比較的良く一致した。また, 脂肪族アルコールおよび脂肪族アミン + DMSO系に関して相互作用パラメーターは増加しているが, 脂肪族アミン系は自己会合を示さない系であり, この誘導の過程から計算した系については異分子間会合を生じない系であることが明らかとなった。

またDMSO中での溶質分子を構成する官能基の種類の効果について焦点を絞って調べるため, 脂肪族ニトリル $\{H(CH_2)_nCN, n=1-13\}$, 脂肪族アルコール $\{H(CH_2)_nOH, n=1-11\}$, 脂肪族ベンゼン $\{H(CH_2)_nC_6H_5, n=0-8\}$, 脂肪族アミン $\{H(CH_2)_nNH_2, n=3-10\}$ およびアルカン

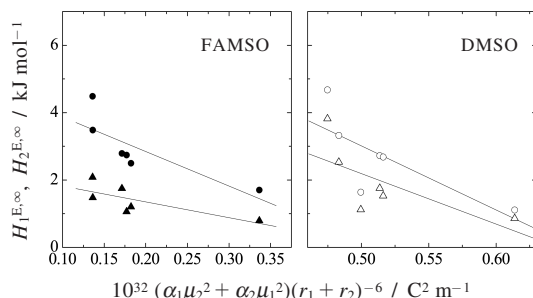


Fig.16 Correlation between partial molar excess enthalpies at infinite dilution and dipole-Induced dipole interactions $\{(\alpha_1\mu_2^2 + \alpha_2\mu_1^2)/(r_1 + r_2)^6\}$ of aromatic compounds + FAMSO or + DMSO. ●, $H_1^{E,\infty}$ (FAMSO); ▲, $H_2^{E,\infty}$ (FAMSO); ○, $H_1^{E,\infty}$ (DMSO); △, $H_2^{E,\infty}$ (DMSO).

$\{H(CH_2)_nCH_3, n = 5 - 9\}$ の DMSO 中におけるモル分率 10^{-3} 以下の濃度での部分モルエンタルピーを直接測定し、(7) 式の最小二乗法で整理し、その切片により無限希釈における部分モルエンタルピーを決定し、**Fig.17** に示した。

$$\Delta_{\text{soln}}H^\infty = a + b \cdot x \quad (7)$$

測定したメタノール + DMSO 系、アセトニトリル + DMSO 系は混合により発熱を示したが、その他の系における過剰部分モルエンタルピーは吸熱を示した。また、それぞれの脂肪族化合物の部分モルエンタルピーはアルキル基の大きさが増加するとともに増加した。メタノールからペンタノール、アセトニトリルからペンチルニトリル、プロピルアミンからペンチルアミンもしくはベンゼンからヘキシルベンゼンでの部分モルエンタルピーはメチレン基の数に対して単純な増加ではなく、この範囲では (メチレン基数 6 以下)、メチレン基あたり部分モルエンタルピーへの寄与は脂肪族と官能基の距離が近い分子内相互作用があり、加成性が単純でない。そこで脂肪族化合物のメチレン基数 NCH_2 が 6 以上について式(8)で整理した。

$$\Delta_{\text{soln}}H^\infty = a_g + b_g \cdot NCH_2 \quad (8)$$

溶液中の溶質分子の構造と熱力学的な性質についてグループ論による解析を行うため、今回解析対象となる脂肪族化合物をメチレン基、メチル基、フェニル基、ニトリル基、アミノ基および水酸基のグループに分けた。係数 b_g はメチレン基の数の部分モルエンタルピーへの効果を表し、係数 a_g は脂肪族化合物に結合する官能基の効果を示している。今回測定したメチレン基数 6 以上の脂肪族化合物の部分モルエンタルピーは、脂肪族化合物の種類に関わらず DMSO 中でメチレン基あたり $(1.55 \pm 0.08) \text{ kJ mol}^{-1}$ となることが明らかとなっ

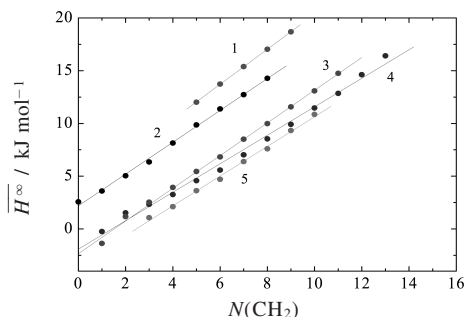


Fig.17 Correlation between partial molar enthalpies of infinite dilution in DMSO and number of methylene groups of aliphatic compounds. 1, $H(CH_2)_nCH_3$; 2, $H(CH_2)_nC_6H_5$; 3, $H(CH_2)_nCN$; 4, $H(CH_2)_nOH$; 5, $H(CH_2)_nNH_2$.

た。メチレン基の DMSO に対するエンタルピー効果が同じであることが明らかとなった。メチレン基数 6 以上から決定した官能基のエンタルピーの挙動を示す (8) 式の a_g は



の順にエンタルピー的に不安定化が増加することが明らかとなった。これは、これらの官能基と DMSO との相互作用がこの順で不安定化が大きいことを示している。

これらの DMSO の混合による脂肪族化合物のエンタルピー的不安定化は、コンタクトサイトが関係しているものだと考え、それぞれの脂肪族化合物のコンタクトサイトを反映する Accessible Surface Area (ASA) を算出した。構造最適化の計算には半経験的分子軌道法 AM1 を用いて構造を決定した。ASA は HyperChem (Hypercube Co. Ver. 5.1) を用いて分子モデルを作成し、構造最適化を半経験的分子軌道法 AM1 を用い、ChemPlus1.6 (Hypercube Co.) により ASA を決定した。決定した官能基エンタルピーパラメーターは DMSO の双極子-双極子相互作用を妨害するために生じるものと考え、ASA と官能基エンタルピーパラメーターとの相関を調べた。極性をもつ官能基の官能基エンタルピーパラメーターは負の値をもち、エンタルピー的に安定に寄与する。一方、無極性の官能基エンタルピーパラメーターはエンタルピー的に不安定化に寄与することが明らかになった。同じ無極性であるメチル基とフェニル基を比較するとフェニル基の官能基エンタルピーパラメーターは ASA が大きいにも関わらず、官能基エンタルピーパラメーターが小さく、 π 電子による双極子-誘起双極子相互作用および四極子相互作用が働いているためではないかと考えられる。この官能基エンタルピーパラメーターは、官能基内の分極が寄与しているのではないかと考えられるのでそれぞれの官能基の結合モーメントとの相関をしらべたが結合モーメントのみで官能基エンタルピー

一パラメーターのすべてを表すことはできない。しかし結合モーメントが大きいものつまり電子密度に偏りがあるものは官能基エンタルピーが負の値を示し、エンタルピー的安定化を示した。官能基エンタルピーパラメーターの安定化の要因には双極子-双極子相互作用や双極子-誘起双極子相互作用以外に水素結合などによる安定化の要素などが加わるためアミノ基と水酸基の安定化の順位が単純ではないと考えられる。

7. おわりに

古い教科書には無熱溶液あるいは理想溶液と書かれている系は溶液を構成している成分分子と溶液物性の基礎的性質を理解するための鍵となる系であると考えている。しかし試料の入手や測定感度のため系統研究がなされていなかった。色々の環境が整いつつある中で光学異性体の相互作用について測定が可能となり、ヘテロエナンチオマーの相互作用は極僅かの不安定化を生じ、キラル液体の相互作用の大きさは液体の凝集エネルギー密度の大きさで分類し、大枠説明できるようになった。一方溶液中のヘテロキラル分子間相互作用はキラル配向した溶媒和によることが明らかになってきた。さらに非経験量子化学的計算からも相互作用エネルギーの正負が予想される第一段階に来ている。また多くの溶質を溶解しうるスルホキシドについて双極子、誘起双極子、四極子、van der Waals 力による相互作用の寄与を整理することが出来るようになり、さらに脂肪族化合物の疎水基が溶液中で立体構造を変え得ることがあることが示唆された。

これらを理解することは生体や産業界で化学反応場として利用されている溶液中の状態を理解し、制御するため有用なものになると考えられる。

謝 辞

本研究を遂行するに当たり、その機会を頂き、ご指導、御鞭撻を賜りました近畿大学 高木定夫名誉教授、Lund 大学 Ingemar Wadsö 教授に深甚の謝意を申し上げます。また多くの先生方から装置作り、試料など有益な多くのご助言をいただきましたおかげで最短の進路を進むことができたものと心得ており、厚く感謝いたします。さらに近畿大学で時間を忘れて研鑽を共にした同窓生、Lund 大学で研究を重ねた同僚に心から深く感謝いたします。刻苦勉強をつねに支えてくれた家内に跪謝いたします。

文 献

- 1) E. A. Guggenheim, "Mixture", Oxford University Press, Oxford (1952).
- 2) J. S. Rowlinson and F. L. Swinton, "Liquids and Liquid mixture", Third Edition, Butterworths Scientific Publication, London (1982).

- 3) I. Prigogine, "The Molecular Theory of Solutions", North-Holland, Amsterdam (1957).
- 4) J. H. Hidebrand and R. L. Scott, "Regular Solutions", Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1962).
- 5) K. Shinoda, "Principles of Solution and solubilities", Marcel Dekker (1978).
- 6) J. A. Larkin and M. L. McGlashan, *J. Chem. Soc.* **1961**, 3425. (1961).
- 7) T. Kimura, T. Ozaki, Y. Nakai, K. Takeda, and S. Takagi, *J. Thermal. Anal.* **54**, 285 (1998).
- 8) T. Kimura, T. Matsushita, K. Ueda, K. Tamaura, and S. Takagi, *J. Thermal Anal. Calo.* **64**, 231 (2001).
- 9) K. N. Marsh, In Recommended Reference Materials for the Realization of Physicochemical Properties, Sect. 9, Enthalpy, pp.219-319, Blackwell, Oxford (1987); R. Sabbah (Ed.) Reference Materials for Calorimetry and Thermal Analysis in R. Sabbah (Ed.) *Reference Materials for Calorimetry and Thermal Analysis in Thermochim. Acta* **331**, 93 (1999).
- 10) I. Wadsö and R. N. Goldberg, *Pure Appl. Chem.* **73**, 1625 (2001).
- 11) L.-E. Briggner and I. Wadsö, *J. Biochem. Biophys. Methods* **22**, 101 (1991).
- 12) E. H. Easson and E. Stedman, *Biochem. J.* **27**, 1257 (1933).
- 13) K. Amaya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **34**, 1689 (1961); K. Amaya, *idem, ibid* **34**, 1803 (1961).
- 14) 高木定夫, 天谷和夫, 第2回熱測定討論会講演要旨集, 17 (1966).
- 15) S. Takagi, R. Fujishiro, and K. Amaya, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1968**, 480 (1968).
- 16) J.-P. Guetté, D. Boucherot, and A. Horeau, *Tetrahedron Lett.* **29**, 465 (1973).
- 17) Z. Atik, M. B. Ewing, and M. L. McGlashan, *J. Phys. Chem.* **85**, 3300 (1981).
- 18) T. Kimura, T. Ozaki, and S. Takagi, *Chirality* **10**, 722 (1998).
- 19) T. Kimura, T. Ozaki and S. Takagi *Enantiomers* **6**, 5 (2001).
- 20) T. Kimura, T. Matsushita, S. Mizuno, N. Kanbayasi, M. Fujisawa, T. Kamiyama, S. Takagi, and Y. Toshiyasu, *Thermochimica Acta* **414**, 209 (2004).
- 21) M. Fujisawa, T. Matsushita, and T. Kimura, *J. Thermal. Anal. & Calori.* **81**, 137 (2005).
- 22) M. Fujisawa, T. Matsushita, M. A. Khan, and T. Kimura, *J. Thermal. Anal. & Calori.* **82**, 319 (2005).
- 23) T. Kimura, M. A. Kahn, M. Ishii, K. Ueda, T. Matsushita, T. Kamiyama, and M. Fujisawa, *J. Chem. Thermodyn.* **38**, 1042 (2006).

- 24) T. Kimura, M. A. Khan, T. Kamiyama, and M. Fujisawa, *J. Chem. Eng. Data* **51**, 909 (2006).
- 25) T. Kimura, M. A. Khan, and T. Kamiyama, *Chirality* **18**, 581 (2006).
- 26) T. Kimura, A. Khan, and T. Kamiyama, *J. Thermal. Anal. & Calori.* **85**, 575 (2006).
- 27) T. Kimura, A. Khan, and T. Kamiyama, *J. Thermal. Anal. & Calori.* **85**, 559 (2006).
- 28) Gaussian
- 29) L. Lepori and B. Koppenhoefer, *J. Phys. Chem.* **98**, 6862 (1994).
- 30) L. Lepori, M. Mengheri, and V. Mollica, *J. Phys. Chem.* **87**, 3520 (1983).
- 31) M. Fujisawa and T. Kimura, submitted.
- 32) T. Kimura, *et al.* submitted.
- 33) T. Kimura, *et al.* submitted.
- 34) H. Yokoyama, private communication.
- 35) T. Kimura, *et al.* submitted.
- 36) T. Kimura, Y. Takahashi, T. Kamiyama, and M. Fujisawa, *J. Thermal. Anal. & Calori.* **88**, 587 (2007).
- 37) H. Liu, *et al.* submitted.
- 38) J. Israelachvili, "Intermolecular & surface forces", Second edition, Academic Press (1991).
- 39) T. Kimura and S. Takagi, *J. Chem. Thermodyn.* **32**, 1257 (2000).
- 40) T. Kimura, T. Matsushita, K. Ueda, K. Tamaura, and S. Takagi, *J. Thermal Anal. Calo.* **64**, 231 (2001).
- 41) T. Kimura and S. Takagi, *Thermochimica Acta* **123**, 293 (1988).
- 42) K. Ogura and G. Tsuchihashi, *Chem. Commun.*, 1689 (1970).
- 43) K. Ogura and G. Tsuchihashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **45**, 2203 (1972).
- 44) T. Kimura and S. Takagi, *J. Chem. Thermodyn.* **10**, 495 (1978).
- 45) T. Kimura and S. Takagi, *J. Chem. Thermodyn.* **11**, 47 (1979).
- 46) T. Kimura and S. Takagi, *J. Chem. Thermodyn.* **11**, 119 (1979).
- 47) T. Kimura and S. Takagi, *Netsu Sokutei* **13**, 2 (1986).
- 48) T. Kimura, T. Chyanoki, H. Mizuno, and S. Takagi, *日化誌* **1986**, 509 (1986).
- 49) T. Kimura and S. Takagi, *J. Chem. Thermodyn.* **18**, 447 (1986).
- 50) T. Kimura, T. Morikuni, T. Chanoki, and S. Takagi, *Netsu Sokutei* **17**, 67 (1990).
- 51) T. Kimura, Y. Tsuji, Y. Usui, and S. Takagi, *Thermochimica Acta* **163**, 183 (1990).
- 52) T. Kimura, S. Tahara, and S. Takagi, *J. Thermal Analysis* **38**, 191 (1992).
- 53) T. Kimura and S. Takagi, *Thermochimica Acta* **253**, 59 (1995).
- 54) T. Kimura, T. Tsuda, and S. Takagi, *Thermochimica Acta* **267**, 333 (1995).
- 55) T. Kimura and S. Takagi, *Netsu Sokutei* **23**, 53 (1996).
- 56) T. Kimura, Y. Sugihara, and S. Takagi, *Fluid Phase Equilibria* **136**, 323 (1997).
- 57) T. Kimura, K. Suzuki, and S. Takagi, *Fluid Phase Equilibria* **136**, 269 (1997).
- 58) T. Kimura, K. Suzuki, and S. Takagi, *Thermochimica Acta* **328**, 55 (1999).
- 59) T. Kimura, T. Matsushita, and T. Kamiyama, *Thermochimica Acta* **405**, 129 (2003).
- 60) T. Kimura, T. Matsushita, K. Suzuki, and S. Takagi, *Netsu Sokutei* **31**, 61 (2004).
- 61) T. Kimura, T. Sato, M. Hirota, and S. Takagi, *J. Thermal. Anal. & Calori.* **92**, 381 (2008).

要 旨

溶液中での種々の現象を理解する上で、分子の特異的な立体構造に基づく非対称性や溶液を構成する分子の官能基の種類や位置の違いが溶液の性質にどのように寄与するか、その分子間相互作用に果たす役割を明らかにすることはきわめて重要である。しかし分子構造を基にした系統的研究に必要な高純度試料の入手は極めて困難であるので、少量の試料で高感度の測定が可能な微量熱量測定系を完成し、その精度および確度を確かめる系を提案した。分子を構成する官能基が同じであるエナンチオマー同士の混合エンタルピーや溶液中でのエナンチオマーの混合エンタルピー、*o*-, *m*-, *p*-構造異性体系の混合エンタルピー、さらには重水素化した化合物と重水素化していない物の系の混合エンタルピーなどの系統的数据を集積した。凝集エネルギー密度や双極子-双極子相互作用パラメーターからこれらの系の主な相互作用を分類した。また脂肪族化合物など極性官能基部分と無極性部分を系統的にデザインしたスルホキシド化合物との混合エンタルピーの測定から無極性相互作用と極性相互作用の効果を明らかにし、溶液内での脂肪族化合物の分子構造などについての結果を紹介した。



木村隆良 Takayoshi Kimura
 近畿大学理工学部, Department of Chemistry, Kinki Univ., TEL. 06-6721-2332, FAX. 06-6723-2721, e-mail: kimura@chem.kindai.ac.jp
 研究テーマ: 熱力学的手法による分子識別
 趣味: ハイキング